

許 頭 (特許法第38条なだし書) の規定による特許出願)

昭和50年 3 月13日

特許庁長官 實 莊 英 雄 股

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

2

3. 発 明 者

住 所 名古屋市千種区田代町字四朝音道西16番地

(ほかろ名)

4. 特許出願人

住所 愛知県豊田市トヨタ町1番地 〒171

ッリが 氏 名 (320)トヨタ自動車工業株式会社

代表者 豊田章一郎 (H.か1名) 電話 東京(501)6161番

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 音

1 通

(2) 图 面

1 通

Q 使 者 谁定届

压工



(19) 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-104488

43公開日 昭51. (1976) 9.16

②特願昭 FO- JOSPA

②出願日 昭50.(1975) 3./3

審査請求

未請求

(全9頁)

庁内整理番号 670以 4A 6+1A 4A 870以 4A 8+1A 4A 730+ 4A 870以 4A 6P41 以よ

52日本分類

|31P)G01 |31P)G111 |31P)G113 |31P)G33 |31P)A11 51) Int. C12

BOIT 21/04 BOIT 24/1011 BOIT 24/70 BOIT 24/70

BOID FULLY
FOIN ULLY

en an se

1、発明の名称

触媒担体および触媒

2. 特許請求の範囲

- (2) 全細孔容積が 0.05~0.50 Pg. 平均細孔直径 が 0.05~5.0 x であって、 α = アルミナを主成分と する敏磁组体に触媒物質を担持したことを特徴と する自動車排気ガス浄化触媒。

3. 発明の詳細な説明

一般に、自動車の排気ガス浄化に使用されている触媒は、エンジンの選転条件により変化する排気ガスの組成、機度、排出量、排気温度等に対応

特に、第1図の触線Bで例示するように、走行距離の増大に従い、排気ガス中の特定な成分による 敏維の被務。および熱度歴による熱劣化のため、 漸次、触線の存化性能は低下する。また、触線和 は熱度歴により機械的強度が低下するため、率 は熱度歴により機械的強度が低下するため、率 は熱度歴により機械的強度が低下するための が低下するのみならず。破砕、粉化物気と 出力を阻害する通路障害を生じ、一部は排気を 出力を阻害する通路障害を生じ、一部は排気を 出力を阻等する通路障害を生じ、一部は排気を はたず外に排出される。更に、触ばしの熱収和 より充填破線容積が減少し、反応に関与しなる。 気がス疏の通路を視成し、終化が不充分となる。

して充分な浄化性能を発揮することが困難である。

さらに詳しくは、従来の自動車排気ガス净化触 様に使用されているアルミナ系担体は、一般に、 原料アルミナ水和物を加熱、脱水、焼成して得ら れる各種の結晶状態の圏移アルミナ類を混合して、 これを所定の形状に成形したものである。この種 のアルミナ担体は製造時の焼成、および使用時に は常温から圏移アルミナ類が溶融するに至るまで 、の広範囲にわたる態度版を受ける。また、排気ガ ス中の未燃焼炭化水煮,一酸化炭素の接触酸化反 広において、その反応速度定数を増加させ、使用 触媒量を卸減するためには、型に高温領域におけ る反応を必要とするので、このため、担体を構成 するアルミナは材質的に苛竭な温度条件下に置か れ、著しい結晶成長をなし、結晶転移を伴うシン タリングを起し、担体内に多くの盃を発生し被被 的強度と触媒の净化性能の低下をきたす。

一般に、競移アルミナの正確な結晶転移はまだ 充分に解明されていないが、第2回に示す如く、 ペーマイトからア・アルミナになり、800~1050 町の間でア・アルミナになり、 その温度範囲内で、実用上安定な機械的性状を保 特させるという改善が一般的である。即ち、4 -アルミナはペーマイトを8000以上の温度で焼成 することにより、容易に生成し、更に高温の1000~ 11000で、熱に対して安定なロ・アルミナに転 移する。その間、9000近傍で 8 - アルミナを生 域するものは著しく機械的強度が失われることが 知られている。

た自動車排気ガス浄化触媒を提供することを目的としたものである。

即ち、自動車排気ガス浄化触媒の担体として、 広範囲にわたるエンジンの選転条件に対応する過 度領域で結晶成長、結晶転移をする登移アルミナ 類を使用する限りにおいては、第3図に示すよう に、担体の表面域耗量が増大し、圧線強度が低下 し、シンタリングにより比表面後が成少し、機被 的強度と浄化性能が急激に損われることを見出し た。

また、自動車排気ガス浄化験解に使用するアルミナ系担体の細孔構造と浄化性能との関連については、従来、微細な細孔から形成され、広大な大安剤徴を有するものが優れた浄化性能を示し、その耐久性が維持されるものと考えられ、上述の移アルミナ系の担体が主体に使用されている。じなアルミナ系の担体が主体に使用されている。じたの大きな反応流体を取扱う場合、その浄化反応の主体は、触媒粒子の外表面において遊艇するものであるから、その反応量を増大させるには、外

従って、この後の忍移アルミナ系担体の結晶転移による物性の劣化を改善する方法として、例えば広い表面積を持つ多孔質の担体を幅の広い突用 温度範囲において、長期にわたって、良好な機械 的結合状態を維持するために、原料アルミナ水和 物の組成、焼成処理について検討が取ねられ、転移の過程に従い、濫移アルミナの散和結晶構造を 正常に成長させて安定化することがなされて来た。

また、ある種のアルカリ土類金属化合物を添加し、安定化する方法が知られているが、この方法は限定されたアルミナ類についてのみ有効であり、アルカリ土類金属化合物を添加することにより、アルミナが形骸粒子を生成し、高密度へ移行することを防止し、機械的強度を保持することは出来るが、浄化性能の耐久性は保持出来ないものであった。

このように、前記の改善では、未だ自動事排気 ガス浄化触媒として充分なものは得られていない。 本発明は上述の欠点を改良し、浄化性能とその 耐久性を向上させるとともに、機械的強度の優れ

表面近傍の細孔内表面における反応流体の拡散と 反応とを同時に起こす必要のあることを見出した。 即ち、細孔内拡散速度が反応速度に較べ、充分に 速ければ、細孔内のどの部分においても、反応物 質價度は均一となり、一様な部合で反応は進行す るが、拡散速度が反応速度に較べて、充分速くな い場合には、細孔内部の反応物質浸度は、細孔入 口付近に較べて低くなり、反応速度も低下する。

上述の細孔内表面の反応において、細孔直径が 小さい場合、細孔内拡散抵抗が増大し、触媒粒子 内における反応速度が低下するからである。

従って、自動車排気ガス浄化酸鉄のように、大きな空間速度を持つ排気ガスの浄化性能を向上し、耐久性を保持するには、高温領域における反応を進設させるとともに、担体の細孔構造において、強細な細孔を増大させるよりも、また、比数面質を大きくさせるよりも、上述のように、細孔直径を大きくする方が効果的であることを見出したものである。

また、自動車排気ガス浄化触媒の浄化性能は、

使用経過に伴い、排気ガス中の特定な成分による 被歴現象により低下することが一般に知られてい るが、その機構については充分に解明されていな い。

即ち、排気ガス中に含まれる燃料、風滑油添加物、介在物である燐、鉛等の化合物、および破費分の燃焼生成物が触媒表面を被養することで生ずる物理的反応阻害、およびこのものが触媒物反応を起いたが低度が高温度が起る。排気、お飲菓業面を被費することを明確ないない。排気が配置者が主体に起り、次にはずる物理的な静化反応阻害が主体に起り、流温に対するの状態で、排気対よび触媒、に起度が高温に対するの状態で、排気対よび触媒、にといいです。 では、被毒物が単に放射性でに起じ、次にはずるの状態で、排気対よび触媒、の温度が高温にです。 では、被毒物が単に放射性でに起じ、次にはずるの状態で、排気対よび触媒、の温度が高温にです。 に、大切を動き、対域をあることを見出した。 に、化学的反応阻害が適度することを見出した。

従って、被毒現象による自動車排気ガス浄化敏 鰈の低下を改善し、その寿命を延長するためには、 上述の低温領域における物理的反応阻害について 対処する必要があることが判った。即ち、触媒故 の外表面近傍の御孔内表面の反応において、細孔 直径が小さいと、被舞物による触媒表面の細口閉 窓、あるいは触媒表面の物一な被領を生じ、触媒 粒子内における浄化反応が低下するからである。

自動車排気がスのように、排気温度が変動し、特定な成分からなる被毒物を含有する反応洗体の 浄化にあたって、使用する触媒の浄化性能を改善 し、その寿命を延長するためには、高盛領域における反応を進展させるとともに、担体の細孔構造 において、微細な細孔を切大させ、比表面積を大きくさせるよりも、上述のように、細孔直径を大きくする方が効果があることを見出した。

本発明による自動車排気ガス浄化敗には前途の 欠点を改善したもので、接触的強度、浄化性能の 優れたものであり、具体的には、金細孔容積が 0,05~0,50~6、平均細孔底壁が 0,05~5,0 m であっ て、α・アルミナを主成分としたものであり、こ れに触ば金属を担持して、榕成される触ばである。 即ち、本発明は触ば担体の主成分として、浄化 反応時の態度歴、異常燃焼時の高温により、結晶

転移することのないα・アルミナを主成分とする ものである。α・アルミナは第2図に示すように、 各種のアルミナの中、最も商品に耐えるものであ る。従って、浄化反応時の熱限歴に対して物理的 に安定な性質を示すもので、透移アルミナに見ら れる結晶構造の蚕、あるいは熱限歴による熱劣化 がなく、破砕、表面犀耗による粉化のない耐熱性 の優れたものである。

なお、ペーアルミナの焼結促進剤として、合金で20%以下のBiOz、TiOz、ZrOz、CaO、MgO、BrOz、MnOz、CrzOz、CuO等の一種以上が含有されることにより、低温機結が可能になるほか、より強度の大きな担体が得られるものである。しかし、20%以上の含有は無に安定なペーアルミナの骨格としての量が減少するほか、触媒使用時の高熱で安定な細孔構造を維粋できなくなり、微敏的強度の低下、净化活性の低下による触媒の耐久性が指われるので好ましくない。

更に,本発明の最も智長とするのは。平均細孔 近逢を 0.05~ 5.0≤ と,従来の遷移アルミナ系の ものより格段に大きくし、かつ細孔容費を0.05~0.5~2/g とすることにより、触媒特性に最適の細孔 構造を究明したことにある。

即ち、自動車排気ガス浄化粒謀の耐久性能は、 所定の耐用期間中、CO浄化率は80%以上、HC 浄化率は70%以上を保持するものであれば、実用 に供し得るものである。

第4図の各種アルミナ系担体の細孔分布曲線に例示したように、担体 a , b は従来、自動車排気がス冷化粒蹊に使用されている遷移アルミナの担体であり、その平均細孔度径は0,05m以下である。担体 e , d , e , f は本発明に供される α - アルミナ系の担体であり、その平均細孔度径は0,05~5mの範囲内にある。これらの担体を使用し、密法により、触蹊金属として黄金線を招持することにより、特に動産として黄金線を招持することにより、特に動産を第1表に示す。なお、第1表に示す触ばの浄化性能を第1表に示す。なお、第1表に示す触ばの浄化性にを第1表に示す。なお、第1表に示す触ばの浄化性にを第1表に示す。なお、第1表に示すとい。



よって測定した値を示している。

第 1 数

推	体の細孔機	触媒の耐久性		
種類		全細孔容積	净化率的	
	(*)	(°C/g)	HС	CO
	0,01	0.65	45	75
ь	0.03	1,15	4 5	75
a	0.08	0.5	8 2	99
d	0,25	0.23	95	98
ė	0.50	0,19	9 4	94
ſ	1,2	0,12	93	93

第1表から明らかなように、担体 a. b を使用する 放綵は、H C 浄化率は50%以下、C O 浄化率は75%以下に低下するが、担体 c. d. e. f を使用する 放綵は何れも高いH C. C O 浄化性能を を持し、優れた耐久性を有していることが 判る。 なお、H C, C O の浄化率の初期但は従来品、本発明による 放綵と 690%以上である。

また、第5図は本発明に供されるの・アルミナ 系抵体を使用する触媒の浄化開始温度を示すもの である。即ち、第4図の平均細孔直径0.05~5.04の 範囲内にある担体は、e、f、ならびに平均細孔 直径0.014を有する担体 a を使用し、常法により白 ・金10%を担体した触線について、実排気組成をモデル化した標準ガスを用い、ガス温度に対するHC 登化率を測定したものである。

第5 図に示すように、自動車排気ガス浄化における触媒の浄化反応において、特に、(1) 始動時、触球床上へ供給されるガスの熱量が低い場合においても、浄化が開始するためには、触媒の停化開始温度が低く、また、(2) 急速にこの反応を全域に進展させるためには、触媒床のガス温度上昇に対する浄化率の増加割合が高く、更に(3) 触媒床の温度が上昇しても、ほぼ一定の浄化率を示す触媒の最大浄化率が高いことが必要である。一般に、COの浄化率はHCに較べ、低温において選択的に進度し、その浄化率も高い。

自動車券気ガス浄化触媒の低温における浄化性 能を賦与するには、浄化反応の起り難いHCの浄 化開始温度で、3200以下であれば実用に供し得

るものである。

等6 図は等5 図で例示した本発明によるローアルミナ系担体の平均翻孔底径と、これを使用した触媒のHC 浄化開始温度との関係を示しているが、平均細孔底径の上肢値として50m以下とすることが必要であり、50m以下ならばHC 净化開始温度が満足されることが判る。従って、平均細孔底径は 0.05~5.0m に限定されるが、耐久性、および 被被的強度からより好ましい範囲は 0.1~2.0m である。

第7図に、ローアルミナ系担体の細孔容積と圧 級強度との関係を示す。

上述のように、自動車排気ガス停化触媒は、使用軽減に伴って、機械的強度が低下し、破砕、粉化し易くなる。しかし、どのような触媒形状であっても、圧線強度が5 切/粒以上のものであれば、破砕、粉化による触媒の容骸減少量を耐用期間中、5 労以下にとどめることができ、強度上、一体の実用に供し得るものである。

第7関に示すように、全細孔容績が増加するに

従い多孔質になり、その強度は低下し、金細孔容 領が 0.5 ^{cc/}。以上に増加すると、急激に強度は低下 する。しかし、組体の細孔構造において、金細孔 容徴を 0.5 ^{cc/}。以下にすれば急激な強度低下を回避 し、形状効果とあいまって、自動率排気がス浄化 敏媒として必要な圧壊強度に保持することが可能 で、実用に供し得ることがわかる。

礼容穫は0.05℃以上が必要であることがわかる。

前述のとおり、触媒の浄化性能、および機械的 強度を勘案して、触媒担体の金細孔容費を0.05~ 0.5cm/o とすることは、実用上好ましいものである が、より好ましい範囲は 0.10~0.35 ℃ である。

・たお、本発明の触媒担体は、自動車排気ガス浄 化用に堪定されるものでない。

また、触媒担体の形状は一般に、排気ガス浄化 触媒として広く採用されている球状。および円柱 状を賦与し、触媒床を形成することで、所要の性 能を得ることができるが、α-アルミナ系の担体 は嵩密度が大きいため、熱容量が大になり、触媒 の反応開始温度が高くなる傾向があるので、その 形状を円筒状にすることで、より優れた効果を得 ることができる。即ち、円筒状の場合。内側通路 を流れるガス量は、外側面を流れるガス量よりも 少なくすることができるので、排気ガスの特定収 分による彼歯をより効果的に防止でき、また、空 間速度の高い領域で、浄化性能を維持することが 可能であるため、触媒量を減少させることが出来 る。従って、本発明に供されるα-アルミナを主 成分とする触媒担体の形状は,円筒状が凝る好ま

次に、本発明による始媒の製造方法を簡単に説 明する。αーアルミナ,および焼成によりαーア ルミナを生ずるアルミニウム化合物を所定粒皮分 布に粉砕し、好ましくは、この80%以上に、焼結 促進剤として、合量で 20%以下のSiO₂, TiO₂, ZrOz, CaO, MgO, BrOz, MnOz, CuO 0 5 5. 4 なくとも1種を混合し、これに結合剤として、通 常の有機質結合剤を添加、調合し、この調合物か らなる泥漿をスプレードライヤーで遊動性の優れ た賴粒状粉末に乾燥したあと。プレス機により所 望の形状の大きさに成形するか。あるいは前記ア ルミナ原料に焼結促進剤,有根結合剤を混練りし た調合物を。押出し成形機により所竄の大きさに

と挽結促進剤が焼結する區度範囲内で焼成すれば。 CI-アルミナ系の担体が得られる。この触媒担体

成形物は乾燥後, 1100℃~1500℃ のアルミナ

に白金灰貴金属。餅、ニッケル。コパルト、マン ガン、鉄、パナジウム、クロム等の金属及びその 酸化物等の触媒物質を担持させれば。本発明の触 鉄が得られる。

なお、触線指体の平均細孔直径、および細孔容 <u>様</u>の胸節は原料アルミナ,ならびに焼結促進剤の 粒皮と添加量。および焼成条件を鋼節することに よって待られるものである。なお、焼結促進剤の 合量が20%以上になると、触媒担体の強度が低下 するほか,焼結が進み過ぎて,韶孔容積が小さく なり、また、使用中の熱度歴により焼結が進行し て、 細孔樹造に影響を手ぼすため、 彦化性能に変 化を来たすので好ましくない。

以下、実施例により本発明の効果を述べる。 実施例1

C -AliOf 6%, \$10:1%, C:01%, Mg01%, B:0:1 劣よりなる混合物をポールミルにより混式物砕し。 乾燥した前記混合物100重量部に、ポリビニール アルコール5部、水20部を添加し、ユーダーで充 分に混練りし、これを押出式成形機により円柱状

に押出し、切断後、転動造粒機で,3.5mに洗粒し, 乾燥後、耐化雰囲気中で,1350℃で,3時間焼成 して、触媒担体を得。この担体18に主常法によ り触媒物質として。白金1918担待することに より、本発明の触媒を得た。このものの性状を特 2 表中試料1 化示す。

密 旃 例 2

α -Al: 0:920%, SiO: 5%, Z:O: 3%よりなる 混合物を用いて、実施例1と同様の方法により、 触媒を特た。このものの性状を第2喪中試料2K 示す。

実施例3

CI -ALO 97%, ZrO 2 1 %, MnO 2 1 %, CuO1 % L りなる温合物を用いて、外径25㎜,内径13㎜,長 さ29年の円筒状の触媒を得、このものに実施例1 と同様の方法により、触媒物質を担持し、触媒を 得た。このものの性状を第2表中試料3に示す。 また。本実施例による触媒の耐久浄化性能を第1 図人に示す。

從來例1



| 字林浦

特房 昭51-104488(6)

アーA8 2 03998%, 8 i 02 0.1%, Ca0 0.05%, M9 0 0.05%よりなる混合物を用いて35 mの 環状の触媒 担体を得。実施例 1 と同様の方法で、触媒物質を 担待し、触媒を得た。このものの性状を第 2 喪中 試料 4 に示す。

従来例2

7-Al₂O₃および 8-Al₂O₄99.6%, C₆O 0.1%, MgO 0.1%よりなる混合物を用いて3.5mmの球状の触線担体を粉、実施例1と同様の方法で、触媒物質を担待し、触媒を得た。このものの性状を第2表中試料5に示す。また、第1図Bに、このものの耐久學化性能を示す。

表
4 5
奇 珠 珠
25 13 3.5# 3.5# 2.9
7 7.0
0 115 0,62
0,03 0,01
2,5 7,0
Pt-Pa Pa
93 90
30 13
((: i i i i

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による触媒と従来品について, 走行距離と, 排気ガス中の炭化水素, および一般 化炭素の浄化率との変化を示す説明図であり,

第2回は従来。自動車排気ガス浄化放麻に使用 されているアルミナ系担体について。原度による 結晶変数の一例を示し、

等う圏は上記アルミナ系担体の温度と特物性の 変化を示す説明圏であり。

第4回は本昻明によるアルミナ系担体と従来品 についての細孔分布曲線を示し,

第5 関は第4 圏に示されるアルミナ系担体を使用した触媒のHC浄化率とガス區度との関係を説明したものであり。

第6 図は第4 図に示されるアルミナ系担体を使用した触媒の平均緩孔底径とHC 存化開始過度との関係を説明したものである。

第7 関はローアルミナ系担体の金細孔容積と圧 接致度との関係を説明したものであり。

第8因はQーアルミナ系担体を使用した触線の

(1) 金細孔容積,平均細孔直径の測定は水銀管 ・ 換圧入法による。

- (2) 円筒形触媒の圧換強度は単程方向の強度を 示す。
- (4) 容積減少率は、台上耐久試験による破砕し たものの容量労

第2 表および第1 図より明らかなごとく、本発明による触媒はいずれも従来品に較べ、耐久試験後の帯化率において、従来品の半減するのに対し、本発明によるものは浄化率の低下が極めて小さいことが認められ、本発明による触媒は、耐久性にないて優れたものであることが確認された。

また、機械的強度は本発明品の実施例1,2と同一の形状を持つ従来品の試料4,5と比較すれば明らかなように、圧接強度が株段に優れ、容積減少率も振めて小さく、破砕および表面原耗が低めて少ないものであった。

金細孔容積とHC彦化開始温度との関係を説明したものである。

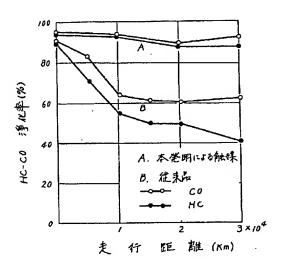
特許出願人

トヨタ自動車工業株式会社

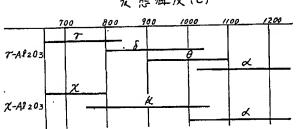
代表者 费 田 章 一 郎

特許出類人

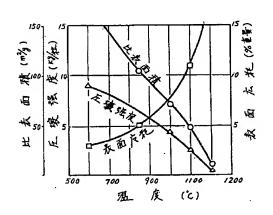
日本码子株式会社 代表名福田克英



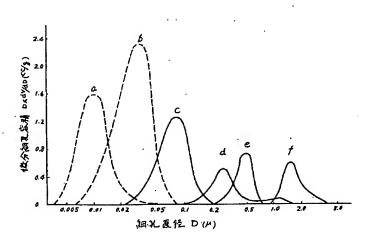
竞態温度(℃)

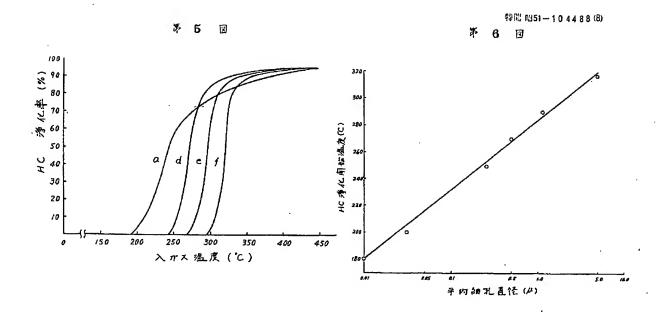


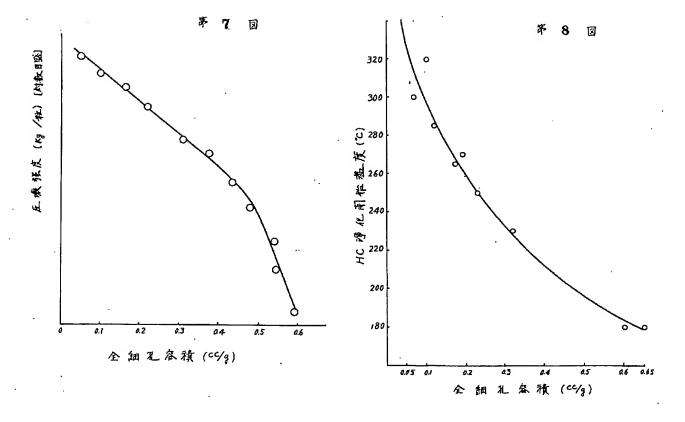
3 図



図







5. 前記以外の発明者 特許出顧人

フリガナ ガラかみカマンジナカのアラルがイヤ (1)住 所 愛知県岡崎市六名町子北向山8番地の1

住 所 名古屋市瑞穂区柏木町2丁目23番地

氏名 苗梨 盤

サゴキャルトゥクイデッタルファイルファッ 住所 名古屋市名東区猪高町大字梯子石字地アミ25番地の70

氏名 嗣島 繁雄

(2) 特許出顧人

住 所 名古屋市場穂区須田町2番56号

名 称 (406)日本海子株式会社

特許法第17条の2による補正の掲載 昭和50年特許額第30698 号(特開昭 51~104488号 昭和51年9月16日 発行公開特許公報51~1045 号掲載) については特許法第17条の2による補正があったので 下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
65184A 65184A 67034A 67034A 67034A 73054A 73054A	139402 1394111 1394112 139413 139433 137411 51 051

垂 續 補 正 書

昭和52年 9月14日

特許庁長官 無 谷 善 二 殷 (特許庁客斉官

- 事件の表示 昭和50年特許顧等030698号
- 2. 桀明の名称

触体担体および触体

- 3. 補正をする者
 - 事件との関係 特許出頭人
 - 图 所 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 〒471
 - 名 称 (320)トヨタ自動車工業株式会社

作用等 程 田 章 一郎 (根本)名)

- 4. 補正の対象 明和書の発明の詳細な説明の復
- 5. 補正の内容
 - (1) 研練書館7页第1年行員記載の『推載』を『準度』とする。
 - (2) 明報書第10頁第1行日。第13頁第11行日。第13頁第8行日。 第13頁第15行日。第13頁第16行員。第17頁第5行日。第 17頁第10行目記載の「解孔書模」を「会練孔書模」をする。
 - (3) 明報書第10頁第2行目、第11頁第7行目(第1表C)。第14 頁第4行目。第15頁第4行目記載の「Q5」を「Q50」とする。
- (4) 明確書終10頁第14行目記載の「5μ」を「5.0μ」とする。
- (6) 明報書第14頁第2行目記載の「0.5% 以上に増加すると」を「 0.50% を組えると」にする。
- (6) 明和書稿14頁第14行目記載の「反応性阻害」を「反応性が阻害」
- (7) 明細書第14頁第18行目記載の「以下」を「未満」とする。
- (8) 明初書第18页第15行目記載の『触練』を『触算担体』とする。
- (8) 明細書祭19頁第7行目記載の『99.6%』を『99.8%』とする。
- (4) 明細書等19页第18行目、第20页第1行目、第21页第18行目、第22页第1行目配数の「金網孔容積」を「金細孔容積」とする。